

불소계 신냉매의 제조

Manufacture of new fluorinated refrigerants

김 재 덕
J. D. Kim

한국과학기술연구원 CFC대체기술센터



- 1955년생
- CFC 대체물질 제조 및 냉매물 성분아에 관심을 가지고 있다.

1. 머리말

탄소, 염소 및 불소로 이루어진 CFC(chloro-fluorocarbons)는 독성이 없고 안정한 냉매로서 오랫동안 사용되어 왔다. 그러나 이 물질들이 지구의 오존층을 파괴하는 물질로 판명됨에 따라 CFC는 선진국에서 「몬트리올의정서」에 의해 1996년 1월 1일부터 생산이 금지되었고 우리나라를 포함한 개발도상국은 2005년말까지 전폐해야 한다. 이에 따라 CFC를 대체할 수 있는 냉매의 개발이 이루어져 지금까지 몇 가지 HFC계와 HCFC계의 대체물질이 개발되어 실용화 단계에 이르고 있다.

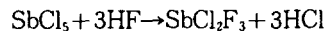
본 고에서는 현재 대체냉매로서 개발되었거나 개발이 유력한 물질을 합성 또는 제조하는 방법에 대해 기술하였다.

2. 제조원료 및 합성

불화냉매를 제조할 때 사용되는 직접적인 원료는 그림 1에 나타난 것과 같이 염화탄소와 불화수소이다. 염화탄소는 소금물을 전기분해하여 얻어지는 염소와 탄화수소로부터 제조되며 불화수소는 형석(CaF₂)과 황산(H₂SO₄)의 반응으로 생

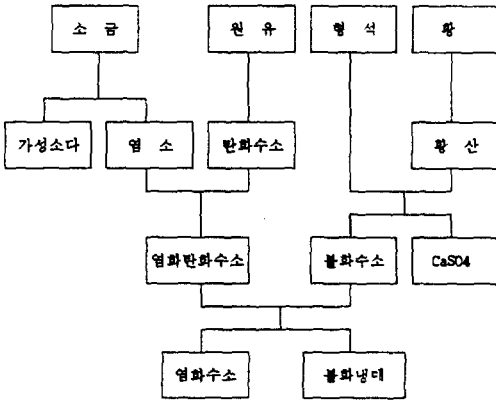
성된다.

불화냉매의 합성방법은 기존의 CFC-11이나 CFC-12 제조방법과 같이 액상반응법과 기상반응법으로 나눌 수 있다. 액상반응법은 1890년대 말에 벨기에의 Ghent대학의 Swarts교수가 발견한 Swarts 반응으로 진행되며 주로 Sb⁺계통의 촉매에 의해 진행된다. 액상반응으로 CFC-11과 CFC-12를 제조하는 연속공정에서는 합성반응은 다음과 같은 반응식에 의하여 진행된다.



이 반응은 주로 메탄계 대체물질을 합성하는 데 사용되며 반응압력은 0~30kg/cm², 반응온도가 40~200℃ 경우가 많으며 대부분의 반응조건에서 5가의 안티몬 촉매가 불안정하여 3가의 안티몬 촉매로 변하기 때문에 Cl₂를 넣어서 5가의 촉매로 산화시킨다. 타르 생성과 촉매의 고체화 및 비활성화 문제를 극복하면 기상반응에 비해 경제적으로 유리하다.

최근에는 점차 3가의 Cr계 촉매를 사용하는 기상촉매반응으로 바뀌어 가는 추세이다. 기상반응의 경우에는 보통 200~500℃, 상압~30기압의 조건하에서 진행되며 주로 Cr³⁺, 또는 Al³⁺



염화탄화수소 :
 methyl chloride, methylenechloride,
 chloroform, carbontetrachloride,
 ethylenedichloride(EDC),
 vinylchloride(VCM),
 perchloroethene(PCE),
 trichloroethylene(TCE),
 methylchloroform(MCF)

그림 1 불화냉매 제조원료

를 주된 촉매가 사용되고 있다. 액상반응법에 비해 반응온도가 높고, 수율이 낮으며 촉매의 수명이 짧은 것이 단점이다.

불화냉매의 일반적인 합성반응의 종류, 반응에 그리고 전형적인 촉매를 표 1에 나타내었다.

3. HFC-134a 제조

HFC-134a(CF₃CFH₂)는 그림 2에 나타난 것과 같이 다양한 원료와 합성경로를 통해 제조될 수 있다. 가장 유망한 합성경로는 trichloroethylene을 원료로 하여 HCFC-133a를 경유하는 공정, perchloroethylene을 원료로 하고 CFC-114a를 경유하는 공정, 그리고 perchloroethylene을 원료로 하고 CFC-113을 중간체로 하는 경로 등이다. 염화탄소를 원료로 사용하여 중간 단계를 거치지 않고 1단계로 직접 HFC-134a를 제조하는 공정은 HFC-134a와 HCl사이의 좋지 않은 평형반응 때문에 어려운 것으로 판명되었으

표 1 불화냉매 합성에 나타나는 전형적인 반응

반응종류	반응예	촉매	반응
HF addition	$CH_2=CHCl + HF \rightarrow CH_3CHClF$	$Al^{+3}, Cr^{+3}, Mn, Bi, Hg^{+2}$	기상
	$CH \equiv CH + HF \rightarrow CH_2=CHF$	$Sb^{+3}, Sb^{+5}, Sn^{+4}, FSO_3H, BF_3$	액상
	$CH_2=CCL_2 + HF \rightarrow CH_3CFCl_2$		
halogen exchange	$RHCl + HF \rightarrow RHF + HCl$	$Cr^{-3}, Al^{+3}, Co^{+3}, Sn^{+4}, Mn^{+2}, Mg^{+2}$	기상
		$Sb^{+5}, Sb^{+3}, As^{+3}, Sn^{+4}$	액상
hydrodehalogenation	$RFCl + H_2 \rightarrow RHF + HCl$		기상
isomerization	$CF_2ClCFCl_2 \rightarrow CF_3CCl_3$	Al^{+3}, Cr^{+3}	기상
	$CF_2ClCF_2Cl \rightarrow CF_3CFCl_2$		
elimination	$CH_3CHF_2 \rightarrow CH_2=CHF + HF$	Al^{+3}, Cr^{+3}	기상
hydrogenolysis	$CF_3CCl_2F + 2H_2 \rightarrow CF_3CH_2F + 2HCl$	$Pd/C^*, Pd/Al_2O_3, Pd/AlF_3$	기상
	$CF_3CHFCFCl + H_2 \rightarrow CF_3CH_2F + HCl$		
dehydrohalogenation	$CF_2ClCFCl_2 + H_2 \rightarrow CF_2=CFCl + 2HCl$	$Bi/Pd, C^*$	기상
comproportionation	$CF_3CCl_3 + CF_3CH_2Cl \rightarrow 2CF_3CHCl_2$	Cr^{+3}, C^*	기상
disproportionation	$CClF_2CCl_2F \rightarrow CClF_2CCl_3 + CClF_2CClF_2$		기상
photochlorination	$RH_2F + Cl_2 \rightarrow RHFCF + HCl$	$h\nu$	기상
F ₂ fluorination	$RH_2 + F_2 \rightarrow RHF + HF$	C_6F_6, MoF_6, SbF_5	기상
KF fluorination	$CF_3CH_2F + KF \rightarrow CF_3CH_2F + KCl$	solvent	액상
UF ₆ fluorination	$CF_2=CH_2 + UF_6 \rightarrow CF_3CH_2F + UF_4$		기상
	$CHCl=CCl_2 + UF_6 \rightarrow CHClFCCl_2F + UF_4$		

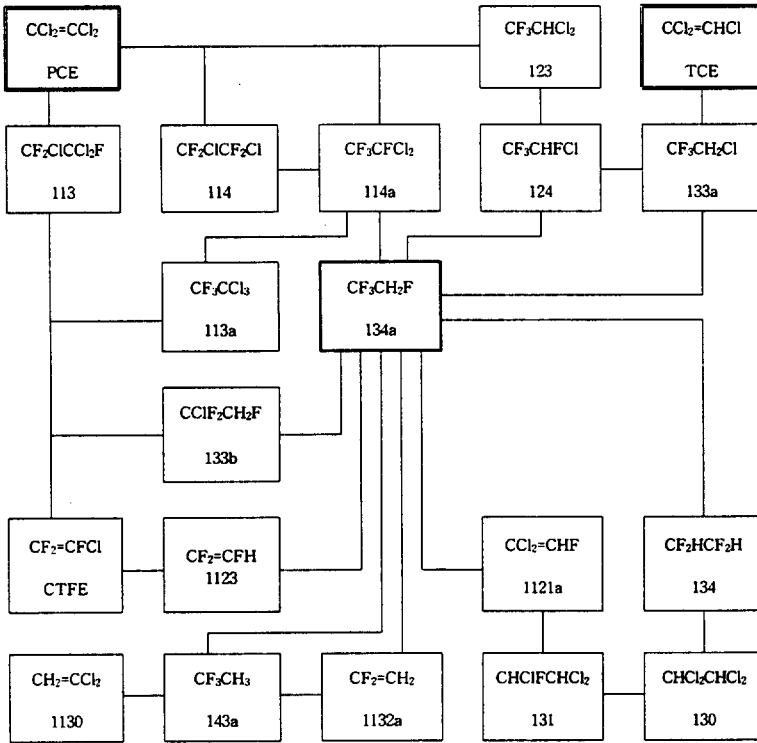
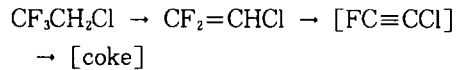
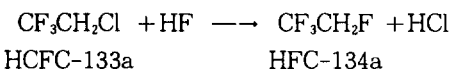
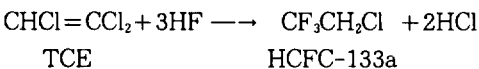


그림 2 HFC-134a의 주요합성경로

며 이로 인해 HFC-134a의 가격이 기존의 CFC 냉매에 비해 높은 원인이 되고 있다.

3.1 HCFC-133a 경로

HCFC-133a(CF₃CH₂Cl)는 trichloroethylene의 이중결합 구조에 HF를 부가시켜 제조한다. 액상반응 촉매로는 SbX₅, BF₃, TaF₅, NbF₅, 그리고 MoCl₅가 있다. 기상반응촉매로는 Cr⁺, Cr₂O₃, Cr⁺/C*, Al₂O₃ 등을 HF에 전처리한 것 등이 이용된다. 문헌이나 특허에 나타난 바에 의하면 액상과 기상 모두 높은 수율을 보이고 있다. 그러나 HCFC-133a의 태아중독성과 발암성 등의 독성이 높아 취급할 때 주의가 필요하다.

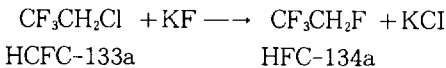


HCFC-133a HCFC-1122

두번째 단계로서 HCFC-133a에 남아있는 염소를 불소로 치환하는 반응은 쉽게 이루어지지 않기 때문에 이를 극복하기 위해 높은 온도에서 이루어진다. 이 반응은 열역학적으로 매우 불리하여 반응온도가 350℃에서 당량의 반응물을 사용하는 경우에 HCFC-133a의 약 3%만이 전환된다. 따라서 평형을 원하는 방향으로 돌려서 전환율을 높이기 위하여 대량의 과잉 HF가 필요하게 된다. 예를 들면 1몰의 HCFC-133a에 대하여 약 10몰의 HF를 사용하여 약 30%의 전환율을 얻을 수 있다. 이 공정은 많은 양의 미반응 HF를 재순환하여야 하므로 경비가 추가된다. 이러한 조건에서 크롬촉매를 사용하면 HFC-134a에 대한 매우 높은 수율을 얻을 수 있다고

보고되어 있으나 촉매의 수명이 짧다는 단점을 가지고 있다. 촉매의 비활성화는 HF와 HCl이 빠져 나오면서 분자량이 큰 탄화화합물이 되는 것이다. HCFC-133a를 산소와 함께 주입시키면 80시간까지도 비활성화가 일어나지 않는다고 보고되어 있으나 HCl이 동시에 산화되어 Cl₂와 H₂O가 생성되어 염소화 반응과 부식문제가 추가되기 때문에 경제성 여부의 판단에는 더 많은 연구가 필요하다. 다른 문제점으로는 HCFC-133a가 HF를 쉽게 잃고 HCFC-1122가 되는 것이다. HCFC-1122는 독성이 강하여 HFC-134a로부터 반드시 제거하여야 하며 그 방안으로는 potassium permanganate 수용액을 사용하여 제거하는 방법이다. HF가 계속 떨어져 나가면서 할로겐화 아세틸렌과 같은 coke precursor가 나오기 때문에 HCFC-1122의 생성은 촉매활성이 떨어지는 주요인으로 알려져 있다.

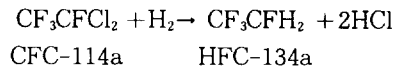
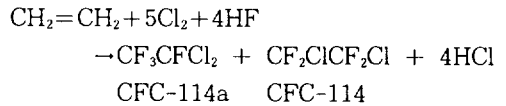
다른 방법을 사용하여 반응평형을 극복할 수도 있다. 아래 반응식과 같이 HCFC-133a를 약 300 °C와 136 기압에서 potassium fluoride의 수용액과 반응시키면 염소를 불소로 치환하는 데 높은 수율(80%)과 전환율(95%)을 얻을 수 있다. 작은양의 계면활성제와 HF를 첨가하여 반응을 촉진시킬 수 있지만 이러한 반응조건에서는 부식이 심하므로 공정이 복잡해 지고 추가 경비가 들어간다.



3.2 CFC-114a 경로와 HCFC-124의 경로

CFC-114a(CF₃CFCl₂)와 CFC-114(CF₂ClCF₂Cl)는 알루미늄촉매를 사용하여 에틸렌이나 perchloroethylene을 직접 chlorofluorination시키는 방법으로 상용공장에서 각각 75%, 25%의 비율로 제조된다. 두번째 단계로는 비교적 고온인 약 400 °C 이상에서 CFC-114a중의 염소를 H₂와 치환반응시키는 hydrogenolysis반응에 의하여 HFC-134a를 제조할 수 있다. 공정의 경제성은 첫번째단계에서 CFC-114a의 수율을 높임으로서 향상시킬 수 있다. palladium이 담지된

카본이나 알루미늄 촉매상에서 CFC-114a가 hydrodehalogenation되어 약 95%이상의 수율로 HFC-134a가 생성되며, montedison의 공정에 의하면 CFC-114a를 CFC-114 혼합물로 부터 선택적으로 분리가 가능하기 때문에 상당히 경제적인 공정이 될 수 있다. 비활성화된 촉매는 수소의 공급을 중단하고 CFC나 HCFC가 존재하는 분위기에서 간단히 온도를 올리면서 재생시킨다. 최근에는 iridium, ruthenium, osmium, tungsten, molybdenum 등이 고온에서 촉매로 사용되는 palladium의 sintering을 감소시키는 것으로 보고되었다.

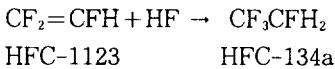
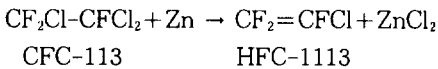
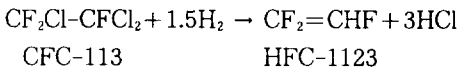
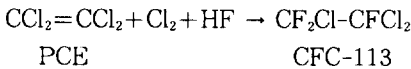


HCFC-124를 hydrogenolysis하여 HFC-134a를 합성하는 경우에도 CFC-114a의 경우와 마찬가지로 촉매가 적용되며 AlF₃를 담체로 사용하는 경우가 좋은 결과를 나타내고 있으며, 다성분의 금속촉매가 palladium의 sintering을 감소시킨다고 보고되어 있다.

3.3 CFC-113 경로

CFC-113에서 HFC-1123(trifluoroethylene)을 거쳐 HFC-134a를 제조할 수 있다. CFC-113에서 CFC-1123을 제조하는 방법은 아래와 같다. 첫번째 단계인 CFC-113의 제조는 이미 상용화되어 있다. 두 번째 단계는 CFC-113을 H₂와 반응하여 HFC-1123을 생성한다. 이 단계에서 높은 활성을 지닌 올레핀이 생성되기 때문에 촉매표면상에서 고분자반응에 의하여 비활성화가 일어나지 않도록 하는 안정한 촉매의 개발이 요구된다. 일반적으로 hydrogenolysis에 사용되는 촉매는 이중결합을 포화시킬 수 있기 때문에 Ta, Sn, Cu, In 등을 palladium촉매에 첨가하여 변형을 시키면 CF₂=CClF와 CF₂=CHF를 얻을 수 있게 된다. bismuth를 첨가제로

사용한 palladium촉매를 사용하면 특히 trifluoroethylene에 대한 높은 선택성을 얻을 수 있다. 다른 방법으로 잘 알려진 공정인 금속 Zinc와 CFC-113을 반응하여 HCFC-1123을 제조하는 것이며 ZnCl₂의 회수와 재순환이 요구된다. CFC-1113은 H₂와 반응시켜 HCFC-1123 혹은 trifluoroethylene을 생성한다. Al 또는 VIII 그룹의 금속을 촉매로 사용하면 높은 수율을 얻을 수 있다. 마지막 단계는 HFC-1123에 HF를 첨가시켜 HFC-134a를 얻는 것이다. 이 반응은 크롬촉매를 사용하는 기상반응이나 균질촉매를 사용하는 액상반응에서 매우 경제적인 조건에서 95%이상의 높은 수율을 얻을 수 있다.



4. HCFC-123/124/125 제조

HFC-134a와 같이 HCFC-123(CF₃CHCl₂)의 합성경로는 다양하며 원료와 중간 생성물에 따라 여러 방법으로 제조될 수 있다. tetrachloroethylene을 원료로 하여 HCFC-123을 합성하는 방법이 가장 경제적인 방법으로 알려져 있다. HCFC-123을 불화시키면 HCFC-124와 HFC-125를 얻을 수 있다. HFC-123을 합성하는 경로 중에서 대표적인 경로를 그림 3에 나타내었다.

4.1 PCE의 액상불화반응

염소(Cl₂)의 존재하에서 할로겐화 안티몬을 촉매로 사용하는 일반적인 액상반응은 일부 염화화합물이 생성되는 결점을 가지고 있다. TaF₅와 NbF₅촉매가 액상에서 PCE의 이중결합에 HF를

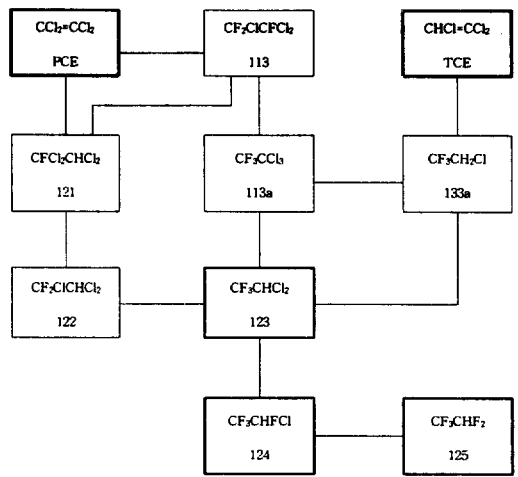


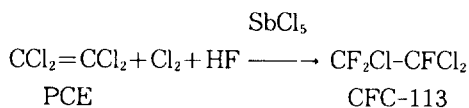
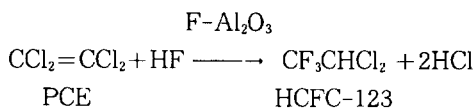
그림 3 HCFC-123의 주요 합성경로

첨가하는 유효한 촉매이며 이 반응은 전환율(97%)은 높으나 주로 HCFC-122(94%)가 생성된다. 약 150℃에서의 HCFC-123의 수율은 오직 약 3%밖에 되지 않아 이를 높이는 연구가 필요하다.

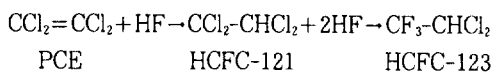


4.2 PCE 기상불화반응

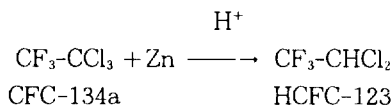
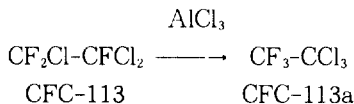
부분적으로 불화된 알루미늄에 Cr, Co, Mn, Ni등의 금속이 담지된 촉매를 사용하여 약 220~290℃에서 PCE를 HF와 반응시키면 높은 수율(92%)과 전환율(85%)로 HCFC-123을 얻을 수 있다. 이 반응에서 알루미늄의 불화도에 따라서 촉매의 활성이 좌우되는 데, 알루미늄의 불화도가 70~80%일 때에 가장 우수한 결과를 보여주며, 500~700℃에서 수증기에 의해 재생이 가능해도 불화도가 높은 알루미늄 촉매는 쉽게 비활성화된다. 연속공정으로 담체를 일정한 수준으로 불화시키기는 쉽지 않으며 HF를 사용하는 공정에서 수증기를 사용하는 것은 매우 부식성이 강한 상태를 만드는 문제가 있다.



한편 기상반응에서는 여러가지의 크롬촉매가 사용되고 반응온도는 약 300~400℃이며, 액상 반응이나 불화알루미늄의 경우와는 달리 불화반응이 잘 진행된다. 오히려 불화반응이 계속되어서 많은 양의 HCFC-124와 HFC-125가 생성되기 때문에 HCFC-123의 수율은 단지 약 15~20% 정도에 지나지 않는다. HCFC-123에 대한 선택성이 높은 크롬촉매는 보고된 바가 없다. Cr₂O₃촉매를 사용하면 운전조건에 따라서 달라지지만 과불화 생성물이 많이 나오기 때문에 오히려 HFC-125(CF₃CHF₂)를 제조하는 데 적합하다. 특별한 결정성을 가진 불화된 알루미늄에 산화 크롬을 가지고 만든 촉매도 역시 좋은 결과를 얻으며, 비활성화된 촉매는 온도를 올린 상태에서 산소나 공기를 주입하므로써 재생시킨다. 이러한 재생공정에서 촉매의 활성과 선택성에 방해를 주는 carbon deposit와 축합된 고분자 불화물질이 제거된다. AlF₃에 CrCl₃와 같은 크롬염이 처리된 촉매는 HCFC-123a(CF₂ClCHFCI)와 같은 부산물을 생성하기 때문에 좋지 않다.

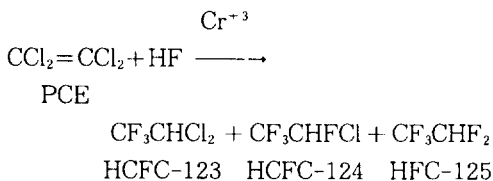


또한 CFC-113을 원료로 하고 AlCl₃를 촉매로 하여 중간체인 CFC-113a를 이성화반응에 의하여 합성하고, CFC-113a를 알코올의 존재하에 Zinc 금속과 약 75~85℃에서 반응시켜 HCFC-123을 제조하는 방법도 가능하며 약 90%의 수율을 얻을 수 있다. zinc의 회수와 재순환이 문제점으로 남아 있다.



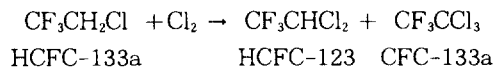
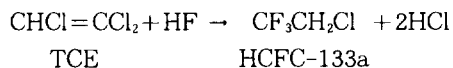
4.4 HCFC-133a의 염소화반응

TCE를 원료로 하는 경로로서 HCFC-133a를 염소화하여 HCFC-123을 제조한다. 중간원료인 HCFC-133a는 여러 조건에서 염소화가 될 수 있으며 열, 광화학, 촉매반응에 의하여 진행된다. HCFC-133a를 가열하면서 염소화 반응시키면 HCFC-123을 얻을 수 있다. 그러나 온도가 상승하면 HCFC-123은 계속해서 염소화되어 CFC-113a가 많이 생성되며 이를 최소화하기 위하여 비교적 낮은 전환율을 유지하는 것이 요구된다. 광화학적 염소화반응을 사용하면 선택적으로 HCFC-123을 얻을 수 있으며 예로서 자외선광을 사용하고, 염소를 당량보다 적게 반응시키면 높은 수율을 얻을 수 있다. 광화학적 염소화 반응기의 Scale-up의 연구가 필요하다.



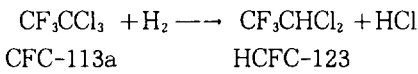
4.3 CFC-113 경로

안티몬촉매를 사용하여 액상으로 CFC-113를 제조하는 상용제조반응에서 소량의 HCFC-123이 부산물로 생성된다. 이 공정에서는 염소가 PCE의 이중결합에 첨가되고 뒤를 이어 염소는 불소와 치환되어 CFC-113을 얻게된다. 그러나 종종 HF분자가 이중결합에 부가되어 HCFC-121이 생성될 수 있으며 계속해서 염소가 치환되어 HCFC-123가 소량 생성된다. 지금까지는 CFC-113을 얻는 공정에서는 HCFC-123의 생성을 억제하는 방향으로 연구가 진행되어 왔다.



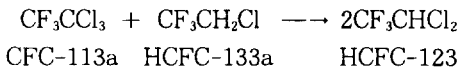
4.5 CFC-113a의 hydrogenolysis

CFC-113a를 적당한 촉매를 사용하여 수소와 반응시키면 HCFC-123을 얻을 수 있다. rhenium 촉매가 CFC-113a에 염소를 치환하여 HCFC-123을 생성하는데 우수한 것으로 알려져 있다. 지나친 hydrogenolysis가 일어나면 HCFC-133a가 생성되기 때문에 이를 방지하기 위하여 백금촉매와 같은 선택성이 있는 촉매를 사용한다.



4.6 CFC-113a와 HCFC-133a의 Conproportionation

산화크롬이나 카본촉매상에서 CFC-113a와 HCFC-133a를 반응시켜 HCFC-123을 합성할 수 있으며 이 반응은 346°C의 고온과 긴 접촉시간이 필요하다. 수율이 매우 낮기 때문에 합성반응의 최적화가 요구된다.



5. R-141b/142b/143a 제조

HCFC-141b 와 HCFC-142b는 같은 반응에서 생성되며 동시에 HFC-143a가 상당량 생성된다. 기초원료는 vinylidene chloride(CH₂=CCl₂), methylchloroform(CH₃-CCl₃), ethylidene fluoride(CH₃CHF₂) 등이다. 그림 4에 HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-143a, 그리고 HFC-152a 합성경로에 대하여 표시하였다.

5.1 Vinylidene chloride를 원료로 한 합성반응

액상반응으로는 TaF₅, NbF₅를 촉매로 사용하여 25°C에서 3시간 반응시키면 약 73%의 HCFC-141b(CF₃CCl₂F)가 얻어진다. BF₃, TiCl₄, AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄등의 촉매를 사용하여 약 50~60°C에서 반응시키는 경우 약 50%의 HCFC-142b가 얻어진다. 다른 액상반응촉매로는 부산

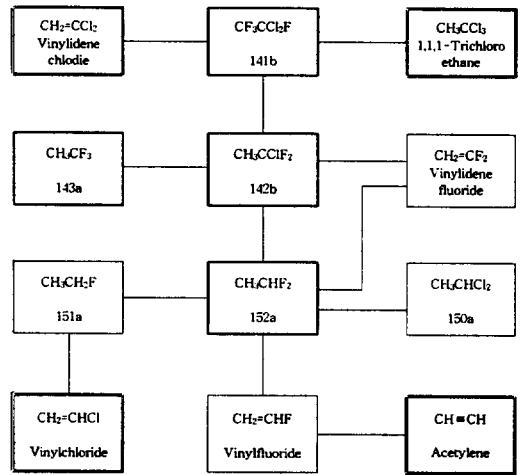
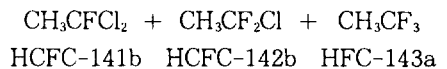
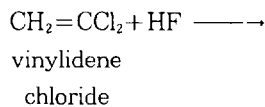


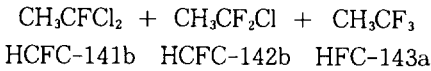
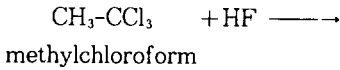
그림 4 HCFC-141b/142b와 HFC-152a의 주요합성경로

물인 타르의 생성을 줄이기 위하여 알코올과 물을 조촉매로 사용한 SnCl₄촉매가 있으며, 200°C에서 1시간을 반응시키면 약 29%의 HCFC-141b와 약 34%의 HCFC-142b가 생성된다. 기상반응 촉매로는 크롬촉매나 알루미늄 등이 사용되며 쉽게 불화반응이 진행되어 HFC-143a가 많이 생성된다. 금속이 담지된 부분적으로 산화된 알루미늄촉매를 사용하면 약 70%이상의 HFC-143a가 생성되며, 크롬산화물 촉매를 사용하는 경우에는 90%이상의 HFC-143a가 생성된다. 따라서 HCFC-141b만을 생산하고자 하는 경우에는 선택적 반응에 대한 최적조건을 찾는 연구가 되어야한다. 또한 반응생성물에 남아있는 Vinylidene chloride는 HCFC-141b와 비점이 거의 같기 때문에 일상적인 증류법에 의하여 분리하기 곤란하며 흡착법이나 반응제거법 등이 사용된다.



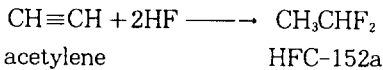
5.2 Methylchloroform을 원료로 한 합성반응

액상반응 촉매로서 SbCl₅를 사용하는 경우는 약 15% HCFC-141b와 85% HCFC-142b가 생성되며, MoO₃, V₂O₅, WO₃, TiO₂, Nb₂O₅ 등의 촉매를 사용하는 경우에는 11% HCFC-141b와 86% HCFC-142b가 얻어진다. 액상반응에서는 반응속도가 빠르기 때문에 촉매를 사용하지 않는 대신 온도를 높여서 합성하기도 한다. 기상반응 촉매로 AlF₃를 사용하는 경우에는 약 100℃에서 80% HCFC-141b와 0.8% HCFC-142b가 생성되며, 수증기처리한 Cr₂O₃ 촉매를 사용하면 100℃에서 80% FC-141b, 15% HCFC-142b, 5% HFC-143a가 생성된다.



6. R-152a 제조

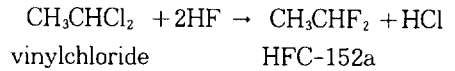
6.1 Acetylene을 원료로 한 합성반응



기상반응 촉매로는 Bi 또는 Mn/Al₂O₃, HgO, HgCl₂ 또는 HgF₂/activative carbon, Zn-Hg chromite, CrO₃ 또는 Cr₂O₃, AlF₃, AlF₃/BiF₃ 등이 있다. 반응온도는 30~400℃, 압력은 대기압으로 보고되어 있으며 약 70~80%의 수율을 갖는다. 액상반응 촉매로는 SnCl₄, fluorosulfonic acid, BF₃/liquid HF, KBF₄/FSO₃H, K₃ZrF₆, KAsF₆, K₃TiF₆/FSO₃H, SbCl₄/FSO₃H 등이 있으며 대기압에 약 20~70℃ 하에서 진행되며 수율은 90% 이상, 선택성도 99% 이상으로 우수하다. 아세틸렌의 폭발위험성으로 인하여 공정개발시 안전성에 최대한의 주의를 하여 설계를 하여야 한다.

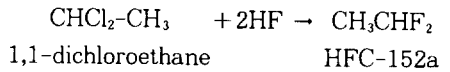
6.2 Vinylchloride(VCM)를 원료로 한 합성 반응

기상반응촉매로서 Al₂O₃, Cr₂O₃, SbCl₂F₃/activated carbon, Cr₂O₃/γ-alumina, PdCl₂/Al₂O₃, VCl₃/activated carbon, hexagonal-CrOOH, AlF₃, CrF, NiF, Fe₂O₃, CdO, Cd(BF₄)₂, SbF₃/γ-alumina 등이 보고되어 있으며 반응온도가 200~500℃이며 수율과 전환율이 약 10~60% 정도이다. 액상반응촉매로는 H₂SO₄와 SnCl₄가 있으며 반응온도는 0~350℃이고 수율은 10~80%, 선택율은 90%까지 보고되어 있다.



6.3 1,1-dichloroethane을 원료로 한 합성반응

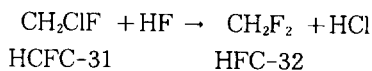
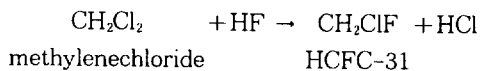
액상반응으로 촉매는 SbCl₅, SbF₅ 촉매가 사용되며 상압에 -10~15℃로서 80~85%의 수율을 갖는다.



7. R-32 제조

HFC-32는 일반적으로 methylenechloride (CH₂Cl₂)를 무수불산(HF)으로 불화시켜 합성되며 이외에도 dichlorodifluoromethane(CCl₂F₂)의 염소를 수소분자와 치환시키거나 dibromodifluoromethane(CBr₂F₂)의 브롬을 수소와 치환시켜 얻을 수 있다. 또한 methylenechloride를 KF 와 CaF₂의 충전층을 통과시켜 HFC-32를 얻을 수도 있다. 그림 5에 HFC-32를 제조하는 원료와 경로를 나타내었다.

7.1 Methylenechloride의 기상불화



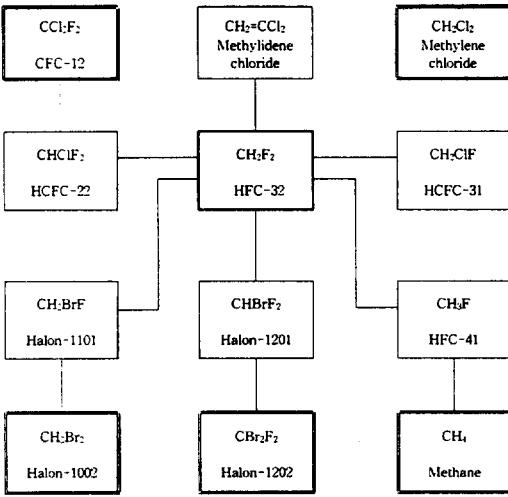


그림 5 HFC-32의 원료와 합성경로

보통 반응조건은 200~500℃, 상압~30기압 조건하에서 진행되고 Cr³⁺, Al³⁺를 위주로 한 촉매가 사용되고 있다. 반응기의 재질로는 내부 식성이 강한 nickel, inconel, monel, hastelloy 그리고 SUS 등이 사용된다. 일반적으로 황성탄이나 alumina에 Cr 또는 Ni등의 금속을 함침시킨 불화 촉매가 효과적이며 약 300~400℃에서 HFC-32의 높은 수율을 얻을 수 있다.

7.2 Methylenechloride의 액상불화

촉매로는 SbCl₃ 또는 SbCl₅를 사용하며 반응 온도는 100~150℃, 반응 압력은 20~45기압이다. 액상반응은 불화가 덜 된 고비점물질을 반응기와 직접 연결된 column에서 환류조작을 통하여 분류하여 다시 반응기에서 회수할 수 있으므로 기상반응보다 높은 조성의 HFC-32를 얻을 수 있다.

8. 불화프로판계 냉매의 제조

불화메탄이나 불화에탄계의 냉매는 그 수가 극히 한정되어 있어 자연스럽게 냉매로서 불화프로판계 화합물이 검토되었고 그 대상물 표 2에 나타내었다. 이 중에서 CFC-12나 HFC-134a의 대체후보로서는 HFC-227ea(T_b=-15.2℃, T_c=

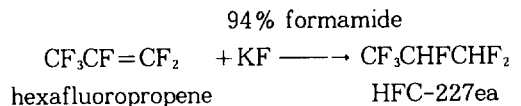
표 2 불화프로판계 CFC대체후보 냉매

대체물질	화학식	기준물질	비점 (°C)
HFC-227ca	CF ₃ CF ₂ CF ₂ H	CFC-12	-16.3
HFC-227ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₂	CFC-12	-18.3
HFC-236cb	CF ₃ CF ₂ CFH ₂	CFC-114	-1.4
HFC-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	CFC-114	-1.1
HFC-236ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₂ H	CFC-114	6.5
HFC-245ca	CF ₂ HCF ₂ CFH	CFC-11	25.0
HFC-245cb	CF ₃ CF ₂ CH ₃	CFC-12	-18.3
HFC-245fa	CF ₃ CH ₂ CF ₂ H	CFC-11	15.3
HFC-254cb	CF ₂ HCF ₂ CH ₃	CFC-114	-0.8

103.5℃), 227ca(T_b=-16.3℃, T_c=106.3℃), 245cb(T_b=-18.3℃, T_c=108.5℃)등이 유력한 것으로 알려졌다. 원심식 냉동기의 냉매인 CFC-11의 대체물질로 HFC-245ca(T_b=24.5℃, T_c=178.4℃)가 가장 유력하며 HFC-245fa(T_b=15.3℃, T_c=157.5℃)도 검토되고 있다. 열펌프용 냉매인 CFC-114의 대체후보로는 HFC-236ea(T_b=6.5℃, T_c=141℃), HFC-236cb(T_b=-1.44℃, T_c=130.1℃), HFC-236fa(T_b=-1.1℃, T_c=130.6℃)이 유망하다.

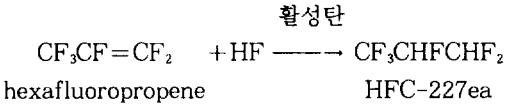
8.1 HFC-227ea의 합성

HFC-227ea의 합성은 hexafluoropropene을 출발물질로 하여 여러가지 방법에 의해서 이루어질 수 있다. hexafluoropropene과 fluoride ion의 부가반응을 통하여 HFC-227ea를 합성할 수 있다. 이 방법에 의한 수율은 59%로 낮은 편이지만 fluoride ion의 source가 값싼 KF이고, 용매도 94% formamide를 사용하기 때문에 취급하기가 편리하며 반응시간도 상온에서 5시간 정도로 비교적 짧은 편이다.



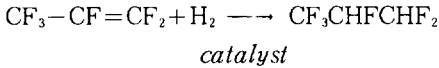
또한 황성탄을 촉매로 하여 KF대신에 HF를 hexafluoropropene와 기상의 고온에서 반응시켜

HFC-227ea를 합성할 수 있다. 반응수율이 99% 이상이어서 가장 경제적인 방법이라 판단된다.



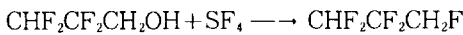
8.2 HFC-236ea의 합성

HFC-236ea는 주로 hexafluoropropene과 H₂를 원료로 하여 합성한다. 이 반응은 HFP의 이중 결합에 수소 이온을 첨가 시키는 일종의 수소 첨가 반응이다. 이 반응은 온도도 낮으면서도 수율이 99% 이상으로 높아 경제적이다.

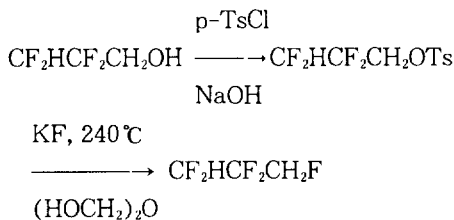


8.3 HFC-245ca 합성

HFC-245ca는 다음과 같은 화학식에 의해 합성되며 이 반응의 수율은 97% 정도이다.



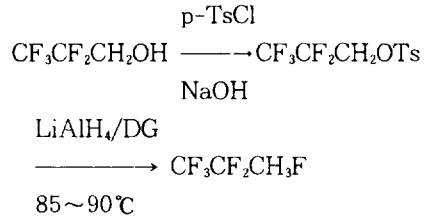
HFC-245ca를 합성하는 다른 방법으로 2,2,3,3-tetrafluoropropanol을 p-toluenesulfonyl chloride와 NaOH 존재하에 반응시켜 알코올기를 tosyl기로 바꾼다음 KF와 높은 온도에서 반응시키면 치환반응을 통해 HFC-245ca가 합성된다. 반응수율이 35%로 낮은 것이 단점이다.



8.4 HFC-245cb의 합성

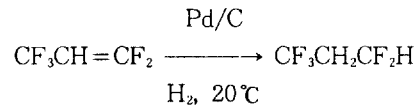
HFC-245cb(CF₃CF₂CH₃)의 합성은 2,2,3,3,3-penta-fluoropropanol을 p-toluenesulfonyl chloride와 NaOH 존재하에 반응시켜 알코올기를 tosyl기로 바꾼 다음 LiAlH₄와 반응시켜 얻는다.

이 때 사용되는 용매는 diglyme으로 85~90°C 정도에서 가열한다.

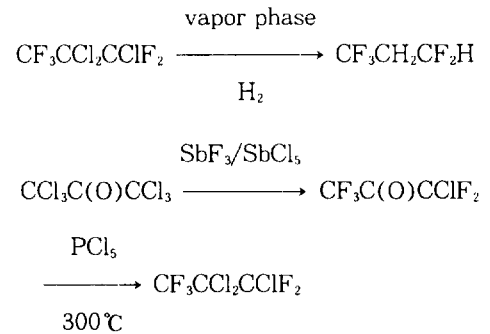


8.5 HFC-245fa의 합성

HFC-245fa(CF₃CH₂CF₂H)의 합성은 1,1,3,3,3-pentafluoropropene을 Pd/C하에서 수소화시켜 합성한다.

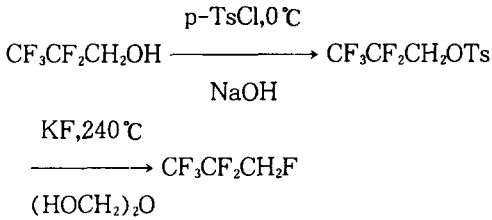


다른 방법으로는 CF₃CCl₂CClF₂를 vapor-phase hydrogenation 시키면 HFC-245fa가 합성되어진다. 출발물질인 CF₃CCl₂CClF₂는 α-chloro perfluoro-acetone을 PCl₅와 반응시켜 얻을 수 있다.



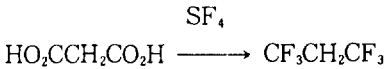
8.6 HFC-236cb의 합성

HFC-236cb(CF₃CF₂CH₂F)의 합성은 2,2,3,3,3-pentafluoropropanol을 p-toluenesulfonyl chloride와 NaOH하에 반응시켜 알코올기를 tosyl기로 바꾼다음 KF와 높은 온도에서 반응시키게 되면 치환반응을 통해서 이루어진다. 그러나 이 방법은 출발물질이 비싸고 수율이 낮다.

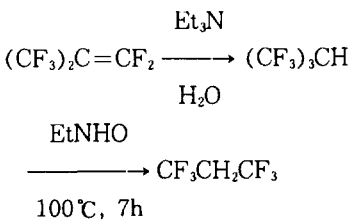


8.7 HFC-236fa의 합성

HFC-236fa($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)은 sulfur tetrafluoride(SF_4)의 사용하여 carbonyl기를 difluoromethylene기로 치환하는 방법인 malonic acid를 SF_4 와 반응시켜 합성할 수 있다. 이 방법에 있어서 SF_4 를 SCl_2 와 NaF를 사용하여 합성한 후 반응에 이용하게 되면 비교적 경제성이 있는 것으로 판단된다.



또 다른 방법으로 perfluoroisobutylene과 triethyl-amine과의 반응을 통해 45% 수율로 HFC-236fa를 합성할 수 있다. 이 반응에 있어서 perfluoroisobutylene은 상당히 독성이 있으므로 취급하는데 주의가 요망된다.



9. 불화에테르

불화메탄, 불화에탄 및 불화프로판 등 불화알칸계 화합물에 산소원자를 추가하여 대기중 수명을 단축시켜 지구온난화에 미치는 영향을 감소시키고 물성은 유사한 불화프로판계 대체냉매가 개발되고 있다. 불화에테르는 CFC-12가 발견된 직후 나타났으며 E-142a, E-143, E-133등이 냉매로 특허등록이 되어 있다. 이들 화합물은 독성이 없고 불연성이며 hydrolysis에 강하다고 보

고되어 있다. 특히 HFE-12($\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{H}$)는 비점이 -34.6°C 로서 R-502의 대체물질로, HFE-143a ($\text{CF}_3\text{-O-CH}_3$)은 비점이 -23.0°C 으로서 CFC-12의 유망한 대체물질로 주목을 받고 있다. 물론 냉매시스템내에서의 안정성, 장기독성 시험 등을 거친 후에 문제가 없는 경우에 냉매로 개발될 것이다.

10. 맺음말

새로운 냉매대체물질과 이용기술을 개발하는 데는 여러 단계의 과정을 거쳐야 하며 많은 시간과 연구비가 들어간다. 새로운 대체물질을 개발하고 적용하는데 연관된 일련의 프로세스 중에는 대체물질을 선정하는 과정이 있으며 기초화학과 열역학적 성질로부터 유망한 후보물질을 가려낸다. 이를 경제적 생산이 가능한지를 판단하여 경제성이 판단되면 실험실적으로 소량을 생산하여 독성, 환경적정성, 재료상용성 등을 실험한다. 이 과정에서 합격을 받은 대체물질은 대량생산을 위하여 pilot plant 운전 및 공장설계를 거치는 동안 이용기술도 함께 개발되어 새로운 대체물질을 이용한 장치 및 기기가 시장에 나오게 된다.

따라서 화학회사, 장치제조회사, 정부기관, 연구개발을 지원하는 기관은 많은 시간적 경제적 부담을 가지고 있다. 그러나 몬트리올의정서는 매우 짧은 시간에 새로운 대체물질을 개발하도록 제한하고 있고 이러한 긴박한 일정이 연구자나 제조업자들에게 궁극적으로 성공할 수 있는 경로를 보장받을 수 없게 되는 위험을 안겨주고 있다. 오존층과피문제에 더 추가하여 지구온난화문제라는 제한적 요소가 더 생겨나서 유망한 대체물질을 선정하는 데 훨씬 더 복잡하여 졌으며 상당한 어려움과 위험이 뒤따른다. 에너지 효율, 안전성, 독성, 그리고 재질과의 호환성 뿐 아니라 환경문제에 대한 요구를 모두 다 맞추는 데는 개발과정에서 여러가지 장애가 있다.

새로운 대체물질과 이의 이용기술이 개발하는 데는 놓여있는 많은 문제점에 대한 복잡성과 과제의 규모를 고려해 보면 각각의 회사가 단독으로 연구과제를 부담하기에는 너무나 많은 위험이

따르기 마련이다. 몬트리올의정서는 짧은 기간동안에 CFC를 대체하도록 강요하고 있어서 공동의 연구개발연구를 진행하여 그 결과를 공유하는 것이 시간과 연구비를 절약함과 동시에 위험을 감소시킬 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. UNEP, 1987, "Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer", Final Act.
2. 이운용, 1990, "CFC규제움직임과 대체냉매 개발동향", 냉동·공조, 제8호, 12.
3. 이운우, 이운용, 1992, "국내의 CFC대체냉매물질 개발현황", 空氣調和·冷凍工學, Vol. 21, No. 3, pp. 174~188.
4. 乙竹 直 편저, 1989, "代替フロンノ探索", Books Series 72, 工業調査會.
5. Harris, M. R., 1991, "Halocarbons-differentiation and integration", in *The Global Business Outlook for CFC Alternatives*; An International Conference, London, Falmouth Associates.
6. Manzer, L. E. and Rao, V. N. M., 1993, "Catalytic synthesis of chlorofluorocarbon alternatives", in *Advanced in Catalysis*, Vol. 39, 329~350.